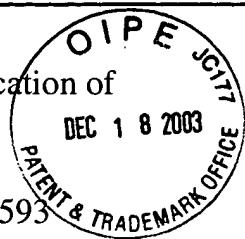


**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

HASE, T. et al.

Serial No. 10/633,593



Atty. Ref.: 461-145

Group: 1754

Filed: August 5, 2003

Examiner:

For: CERAMIC CATALYST BODY

\* \* \* \* \*

December 18, 2003

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

When the subject application was filed on August 5, 2003 a certified copy of the priority document was indicated to be attached. However, it was inadvertently omitted. Therefore attached herewith is a certified copy of the priority document for the subject application. It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
200-227009	JP	05 August 2002

Respectfully submitted,

**NIXON & VANDERHYE P.C.**

By: \_\_\_\_\_

Arthur R. Crawford  
Reg. No. 25,327

ARC:eaw

1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 5日

出願番号

Application Number:

特願2002-227009

[ST.10/C]:

[JP2002-227009]

出願人

Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所

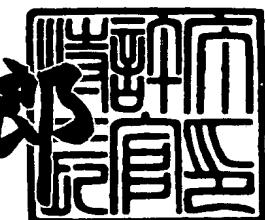
株式会社デンソー

トヨタ自動車株式会社

2003年 6月 18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一



出証番号 出証特2003-3047431

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1997

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 23/26

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長谷 智実

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 植野 秀章

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 新吉 隆利

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体に、主触媒成分および助触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記基材セラミックが多数の気孔を有する構造であり、これら気孔の内表面を含む上記基材セラミック表面に、上記主触媒成分および上記助触媒成分が直接担持されていることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項2】 上記助触媒成分の50重量%以上が上記気孔内表面に担持されている請求項1記載のセラミック触媒体。

【請求項3】 上記助触媒成分の70重量%以上が上記気孔内表面に担持されている請求項1記載のセラミック触媒体。

【請求項4】 上記主触媒成分および上記助触媒成分が、少なくとも上記セラミック担体の外表面に開口する上記気孔の内表面に直接担持されている請求項1ないし3のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項5】 上記助触媒成分の平均粒径が、上記基材セラミックの平均気孔径の1/3以下である請求項1ないし4のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項6】 上記セラミック担体の外表面に担持される上記助触媒成分の層の厚さが20μm以下である請求項1ないし5のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項7】 上記助触媒成分が酸素吸蔵能成分を含み、上記酸素吸蔵能成分が、セリア、セリア・ジルコニア固溶体、およびセリア・ジルコニア固溶体に遷移金属元素を含有させたものから選ばれる少なくとも1つである請求項1ないし6のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項8】 上記セラミック担体は、上記基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して上記触媒成分を直接担持可能である請求項1ないし7のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項9】 上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持され

ている請求項8記載のセラミック触媒体。

【請求項10】 上記置換元素はその電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素である請求項8または9記載のセラミック触媒体。

【請求項11】 上記基材セラミックがコーディエライト、アルミナ、スピネル、ムライト、チタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、炭化珪素、ゼオライト、ペロブスカイト、シリカアルミナから選ばれるセラミック材料を主成分とする請求項1ないし10のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項12】 上記セラミック担体は、上記基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して上記触媒成分を直接担持可能である請求項1ないし7のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項13】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる請求項11記載のセラミック触媒体。

【請求項14】 上記微細なクラックの幅が100nm以下である請求項13記載のセラミック触媒体。

【請求項15】 上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有し、この細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$ 個/L以上である請求項13記載のセラミック触媒体。

【請求項16】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項13記載のセラミック触媒体。

【請求項17】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項16記載のセラミック触媒体。

【請求項18】 上記セラミック担体の担体形状が、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、纖維状および中空纖維状から選ばれる少なくとも1種類である請求項1ないし17のいずれか記載のセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒として好適に適用されるセラミック触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として一般的な三元触媒は、通常、高耐熱衝撃性のコーディエライトハニカム構造体等よりなるセラミック担体の表面に、ヤーアルミナ等のコート層を形成し、貴金属触媒を担持させた構成を有している。ただし、コート層の形成によって、熱容量の増加や圧損の増加といった不具合があることから、コート層を形成せずに、触媒成分を担持させることが検討されている。例えば、特公平5-50338号公報には、酸処理した後、熱処理することによりコーディエライト自体の比表面積を向上させる方法が記載されているが、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下する懸念があり、实用性に問題がある。

【0003】

このため、本発明者等は、先に、基材セラミックを構成する元素のうちの少なくとも1種類を、価数の異なる元素と置換することによって形成した細孔に、触媒成分を直接担持可能としたセラミック担体を提案した（特開2001-310128）。このセラミック担体は、比表面積を向上させるためのコート層が不要で、しかも酸処理等に伴う強度低下の問題がないので、耐久性が必要な自動車用触媒への応用が期待されている。

【0004】

また、触媒性能を向上するために、種々の助触媒成分が添加され、三元触媒では、セリア等の酸素吸蔵能を有する助触媒成分が用いられている。セリアは、理論空燃比近傍で酸素を吸収・放出する特性を有し、これを利用して高浄化性能が得られる範囲（ウインドウ）を広げることができる。そこで、上述した触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を用いた構成においても、貴金属触媒を担持させた後、その上に助触媒成分を担持して、浄化性能を向上させることが試みられ

ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

一方、自動車の排気ガスに対する規制が厳しくなるにつれ、所望の触媒性能を得るために、貴金属触媒・助触媒成分の担持量を増加する必要が生じている。しかしながら、助触媒成分の使用量が多くなると、担体表面の貴金属触媒との距離が離れて、性能が低下する問題がある。また、セル壁表面上に形成される助触媒層が厚くなることで、圧損が上昇する。特に、近年は、熱容量低減の目的で、セラミック担体の壁厚が薄くなる傾向にあって、担体強度を確保するためセル間隔が短くなっている。そのため、少ない使用量で助触媒成分の効果を最大限に発揮することが要求されている。

【0006】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、低熱容量で高強度な直接担持セラミック担体に、主触媒成分および助触媒成分を担持させた構成において、圧損の増加を抑制し、触媒性能を向上させて、低圧損・高浄化性能のセラミック触媒体を得ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体に、主触媒成分および助触媒成分を担持してなる。上記基材セラミックは多数の気孔を有する構造とし、これら気孔の内表面を含む上記基材セラミック表面に、上記主触媒成分および上記助触媒成分を直接担持させている。

【0008】

本発明は、上記基材セラミック構造中の多数の気孔に着目し、従来セル壁表面上に担持されていた助触媒成分を、基材セラミックの気孔内部に入れ込むことで、予め気孔内表面に担持されている主触媒成分との距離を近づけ、触媒性能を向上できることを見出したものである。このため、少ない触媒使用量で高い効果が

得られ、上記セラミック担体の外表面に担持される上記助触媒成分の量を少なくできるので、圧損の上昇を防止できる。従って、高強度で低熱容量の直接担持担体に、主触媒成分と助触媒成分を近接させて担持し、圧損低減と触媒性能の向上を同時に満足させることができる。

## 【0009】

請求項2の構成では、上記助触媒成分の50重量%以上を上記気孔内表面に担持させる。これにより、上記セラミック担体の外表面に担持される上記助触媒成分の量を少なくでき、圧損を低減する効果が高い。

## 【0010】

請求項3の構成では、上記助触媒成分の70重量%以上を上記気孔内表面に担持させる。これにより、上記気孔内表面に担持される上記助触媒成分の量がより多くなり、触媒性能が向上するとともに、上記セラミック担体の外表面に担持される上記助触媒成分の量が低減することで、圧損の低減効果が向上する。

## 【0011】

請求項4の構成では、上記主触媒成分および上記助触媒成分を、少なくとも上記セラミック担体の外表面に開口する上記気孔の内表面に直接担持する。排ガスと接触しやすい担体表面部の上記気孔に触媒成分を担持させることで、より効率的に排ガスを浄化できる。

## 【0012】

請求項5の構成では、上記助触媒成分の平均粒径を、上記セラミック担体の平均気孔径の1/3以下とする。上記助触媒成分を平均気孔径より十分小さくし、具体的には、1/3以下とすることで、上記気孔内への上記助触媒成分の担持が可能になる。

## 【0013】

請求項6の構成では、上記セラミック担体の外表面に担持される上記助触媒成分の層の厚さを20μm以下とする。これにより、圧損への影響を最小限に抑制しつつ、助触媒作用を効果的に発揮させて、触媒性能を向上することができる。

## 【0014】

請求項7の構成では、上記助触媒成分が酸素吸蔵能成分を含むものとする。上

記酸素吸蔵能成分は、酸素濃度に応じて酸素を出し入れして、主触媒成分の作用を高めることができ、セリア、セリア・ジルコニア固溶体、およびセリア・ジルコニア固溶体に遷移金属元素を含有させたものから選ばれる少なくとも1つを使用することで、良好な酸素吸蔵能が得られる。

## 【0015】

請求項8の構成のように、上記セラミック担体には、上記基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して上記触媒成分を直接担持可能な担体が用いられる。上記置換元素を適宜選択することで、上記触媒成分との結合強度を高め、劣化しにくい触媒体とすることができます。

## 【0016】

請求項9の構成の構成では、上記置換元素上に上記触媒成分を化学的結合により担持させる。化学的に結合していることで保持力が増し、凝集しにくくなるので、上記触媒成分の劣化を抑制し、長期に渡り上記触媒成分が高表面積を維持できる。

## 【0017】

請求項10の構成では、上記置換元素を、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素とする。電子軌道にdまたはf軌道を有する元素は、触媒金属と結合しやすいため、結合力を向上できる。

## 【0018】

請求項11の構成のように、上記基材セラミックとして、コーディエライト、アルミナ、スピネル、ムライト、チタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、炭化珪素、ゼオライト、ペロブスカイト、シリカアルミナから選ばれるセラミック材料を主成分とするものが使用できる。

## 【0019】

請求項12の構成のように、上記セラミック担体として、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有し、この細孔に対して上記触媒成分を直接担持可能である担体を用いることもできる。

## 【0020】

請求項13の構成のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。

【0021】

請求項14の構成のように、上記微細なクラックの幅が100nm以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

【0022】

請求項15の構成のように、触媒成分を担持可能とするには、上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有するとよい。この時、上記細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$ 個/L以上であると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0023】

請求項16の構成では、上記基材セラミックに、コーディエライトを主成分とするセラミックを用い、上記細孔を、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥とする。コーディエライトは、耐熱衝撃性に優れるため、自動車排ガス用の触媒体として好適である。

【0024】

この場合、請求項17の構成のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなり、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる元素と置換することにより形成される。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有するようにすると、従来と同等な量の触媒金属を担持可能となる。

【0025】

請求項18の構成のように、上記セラミック担体の担体形状は、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、纖維状および中空纖維状から選ばれる少なくとも1種類とし、用途に応じて最適な形状を選択することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明

のセラミック触媒体の表面部の構造を模式的に示すもので、セラミック担体として基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を用いている。本発明のセラミック触媒体は、このセラミック担体に、主触媒成分と助触媒成分とを担持してなり、例えば、自動車用排ガス浄化触媒に好適に用いられる。

## 【0027】

触媒成分を直接担持可能なセラミック担体（以下、直接担持セラミック担体と称する）の基材セラミックには、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするものが、高い耐熱性を要求される排ガス浄化用として好適に用いられる。また、コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、ムライト、チタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、炭化珪素、ゼオライト、ペロブスカイト、シリカアルミナ等から選ばれるセラミック材料を用いてもよい。担体形状は、自動車用排ガス浄化触媒であれば、例えば、ハニカム形状に成形したものが好適に用いられるが、必ずしもハニカム形状に限らず、ペレット状、粉体、フォーム体、纖維状および中空纖維状等、他の形状とすることもできる。

## 【0028】

直接担持セラミック担体としては、図1に示すように、基材セラミックの表面に、多数の置換元素を有するセラミック担体が好適に用いられる。そして、この元素に対して触媒成分を化学的に結合することにより、 $\gamma$ -アルミナ等のコート層を形成することなしに、触媒成分を直接担持可能とする。触媒成分を直接担持可能な元素は、基材セラミックを構成する元素以外の元素で、かつ触媒成分と化学的に結合することが可能な元素であり、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素と置換されることにより導入される。例えば、コーディエライトの場合、酸素を除くセラミックの構成元素であるSi、Al、Mgと置換される元素には、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する元素が挙げられ、好ましくはdまたはf軌道に空軌道を有するか、または酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元

素は、担持される触媒成分（特に触媒貴金属）とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

## 【0029】

dまたはf軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上持つ元素であり、特に、W、Coを使用することが好ましい。酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au等が挙げられる。

## 【0030】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、セラミック原料を調製する際に、セラミック原料中に置換元素の原料を添加、混練する方法を採用することができる。この場合には、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておく。その後、混練した原料坯土を通常の方法で、成形、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。あるいは、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしたセラミック原料を、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させて置換元素を添加することもできる。置換元素を含浸させた成形体は、溶液から取り出して乾燥させた後、同様に大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、より効果的である。

## 【0031】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の0.01%以上50%以下、好ましくは5~20%の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、基材セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し

、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和とが等しくなるようすれば、欠陥は生成しない。従って、欠陥等を生成させたくない場合には、このように、全体として価数の変化がないようにするとよい。

## 【0032】

直接担持セラミック担体として、基材セラミック表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を用いることもできる。触媒成分を直接担持可能な細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、複数種類を組み合わせて形成することもできる。担持される触媒イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、0.1nm以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍（100nm）以下で、できるだけ小さい方が好ましい。好ましくは、1~1000倍（0.1~100nm）とする。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の1/2倍（0.05nm）以上とすることが好ましい。この大きさで、従来と同等な量の触媒成分（1.5g/L）を担持可能とするには、細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$ 個/L以上、好ましくは $1 \times 10^{16}$ 個/L以上、より好ましくは $1 \times 10^{17}$ 個/L以上であるとよい。

## 【0033】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

## 【0034】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥

の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり $4 \times 10^{-8}$ 個以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-7}$ 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。このような細孔は、特願2000-104994に記載される方法によって形成することができる。

## 【0035】

例えば、結晶格子に酸素欠陥を形成するには、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出し、酸素欠陥が形成される。

## 【0036】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。あるいは、電気的中性を維持するために、Si、Al、Mgの一部を放出し、空孔が形成される。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、

窒素分子を用いたB E T法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

## 【0037】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライト中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少くなり、コーディエライトの結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

## 【0038】

この直接担持セラミック担体の表面に、主触媒成分を担持し、さらに助触媒成分を担持させることで、本発明のセラミック触媒体が得られる。ここで、図1のように、直接担持セラミック担体は、通常、基材セラミック構造中に多数の気孔を有しており、本発明では、担体の外表面（ハニカム構造体であればセル壁表面）だけでなく、これら気孔の内表面にも、主触媒成分および助触媒成分を担持させる。図1中、直接担持セラミック担体は、例えば、基材セラミックとなるコーディエライトに置換元素としてW、C<sub>0</sub>を導入してなり、表面（セル壁表面と気孔内表面）に多数存在するこれら置換元素上に、主触媒成分である触媒貴金属が化学的に結合し、その表面を覆うように助触媒成分の層が形成されている。

## 【0039】

主触媒成分である触媒貴金属としては、例えば、Pt、Rh、Pd等が好適に用いられ、その1種類以上を必要に応じて使用することができる。これら触媒貴金属が基材セラミックに化学的に結合していると、結合力が大きくなるために、耐熱性が高くなり、熱劣化しにくくなって、触媒貴金属が高表面積を維持できる。そのため、助触媒成分の必要量も、従来に比べて少なくてすみ、担体外表面の助触媒成分層をより薄くすることができる。助触媒成分は、目的に応じて種々の

成分を用いることができ、例えば、自動車用三元触媒では、周囲の酸素濃度の変動に応じて酸素を出し入れする酸素吸蔵能成分が好適に用いられる。このような作用を有する酸素吸蔵能成分の具体例としては、セリア ( $\text{CeO}_2$ )、セリア／ジルコニア固溶体 ( $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ ) 等が挙げられる。なお、主触媒成分として、貴金属以外の金属元素等を用いることももちろんできる。

## 【0040】

基材セラミック構造中の多数の気孔は、焼成時にバインダ成分が燃焼したり原料に含まれる成分が溶けた後に形成されるもので、平均気孔径は、通常、 $3 \mu\text{m}$ 程度である。従って、直径が $0.1 \text{ nm}$ 程度の触媒イオンとして担持された後、金属化される貴金属触媒は、容易に気孔内部に入り込む。これに対し、酸素吸蔵能成分等の助触媒成分は、通常、比較的粒径の大きい酸化物からなるため、気孔内部に入り込めず、気孔内の貴金属触媒との距離が離れるおそれがある。触媒成分を気孔内部に入れ込むには、粒径が気孔径より十分小さいことが必要で、好ましくは、触媒成分の平均粒径が、平均気孔径の $1/3$ 以下、より好ましくは $1/6$ 以下であるとよい。例えば、平均気孔径が $3 \mu\text{m}$ であれば、触媒成分の平均粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは触媒成分の平均粒径を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とするのがよい。

## 【0041】

このように触媒成分、特に助触媒成分の平均粒径を小さくすることで、貴金属触媒と助触媒成分の両方を気孔内に担持させることができる。これにより、酸素吸蔵能成分等の助触媒成分と、予め気孔内表面に担持されている貴金属触媒との距離を近づけて、酸素吸蔵能を向上させることができる。さらに、担体の外表面（セル壁表面）には、助触媒成分が少ない構成とすることができるので、圧損の上昇を抑制できる。この効果を得るには、助触媒成分の50重量%以上、好ましくは助触媒成分の70重量%以上が、気孔内表面に担持されるようにするとよい。また、担体の外表面（セル壁表面）に形成される助触媒成分の層の厚さが、 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下とすることが望ましく、圧損への影響を最小限に抑制しつつ、助触媒作用を効果的に発揮させることができる。

## 【0042】

なお、主触媒成分および上記助触媒成分は、少なくともセラミック担体の外表面に開口する表面部の気孔内部に担持されていれば、上記効果が得られる。より内部に存在する気孔の内表面には、排ガスが侵入しにくいので、助触媒成分が担持されていなくても、浄化性能が大きく低下することではなく、排ガスと接触しやすく浄化への寄与度が大きい表面部に触媒成分を担持させることで、少ない担持量で効率よく排ガスを浄化することができる。助触媒成分の担持量は、通常、20～150g/L、好ましくは、40～90g/Lの範囲とするが、助触媒成分の種類や必要特性によって最適値は異なるので、必ずしもこの限りではない。

#### 【0043】

酸素吸蔵能成分、例えばセリア ( $\text{CeO}_2$ ) は、雰囲気の酸素濃度が高い場合には  $\text{Ce}$  の価数が 4+ であるが、酸素濃度が低下すると価数が 3+ となり、価数の変化により電気的中性が崩れるため、酸素を放出または吸収することにより電気的中性を維持する。すなわち、酸素を吸蔵または放出して触媒性能が最適となるように空燃比を調整する機能を有している。セリア／ジルコニア固溶体 ( $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ ) において、ジルコニアは耐熱性を向上させる作用を有する。従って、酸素吸蔵量を増加させたい時はセリアリッチ（例えば、 $\text{CeO}_2$  70 重量% /  $\text{ZrO}_2$  30 重量%）に、耐熱性を高めたい時はジルコニアリッチに（例えば、 $\text{CeO}_2$  10 重量% /  $\text{ZrO}_2$  90 重量%）するとよい。

#### 【0044】

ただし、酸化物である酸素吸蔵能成分は、通常、主触媒成分である触媒貴金属に比べると、コーディエライトに導入される  $\text{W}$ 、 $\text{Co}$  等の置換元素との結合力が弱い。そこで、好適には、酸素吸蔵能成分に、第2成分として遷移金属元素を導入することが好ましい。遷移金属元素の具体例には、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$  等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも 1 種類またはそれ以上を用いることができる。

#### 【0045】

助触媒成分の結合力が弱いと、高温で長時間使用された場合に熱凝集しやすくなり、劣化するおそれがあるが、置換元素と結合しやすい遷移金属元素を導入す

ることで、図2に模式的に示すように、助触媒成分中の遷移金属元素（図ではW）を直接担持セラミック担体表面の置換元素に化学的に結合させることができる。よって、触媒成分の結合力が増し、より劣化しにくい触媒体とすることができる。なお、第2成分としての遷移金属元素を含有させる場合、好適には、セリア／ジルコニア固溶体に遷移金属元素を固溶もしくは置換させるのがよい。

## 【0046】

触媒成分の担持は、触媒成分のイオンを含む水またはアルコール溶液を調製して、直接担持セラミック担体に含浸させた後、乾燥、焼き付けする通常の方法によって行うことができる。焼き付けは、溶媒が蒸発する温度以上、1000℃未満の温度で行い、1000℃以上では劣化のおそれがあるので好ましくない。助触媒成分の場合は、セリア、セリア／ジルコニア固溶体等の酸化物粒子を分散させたスラリーを用いることもできるが、セリウム、ジルコニウムイオンまたはアルコキシド等を含む溶液を用いると、粒径を小さくすることができる。これにより、 $\gamma$ -アルミナ等のコート層なしで、所定量の触媒成分を担持することができる。触媒成分の担持量は、溶液中の触媒成分濃度によって調整することができ、触媒成分の担持量を増加させたい場合には、溶液の含浸、焼き付け工程を繰り返し行うこともできる。主触媒成分と助触媒成分の担持は、通常、各成分毎に行うが、複数の成分を含む溶液を用いて同時に行うことも可能である。

## 【0047】

## 【実施例】

## (実施例1)

本発明の効果を確認するために、以下の方法でセラミック触媒体を製造した。まず、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の5%をW、同じくSi源の5%をCoに置換して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して、セル壁100μm、セル密度400cps（1平方インチ当たりのセル個数）、直径50mmのハニカム形状に成形した。得られたハニカム成形体を、大気雰囲気で1260℃で焼成して、コーディエライトハニカム構造体よりなる直接担持セラミック担体を

得た。

## 【0048】

上記のようにして得られた直接担持セラミック担体に、主触媒成分である触媒貴金属を担持するため、塩化白金酸0.035mol/L、塩化ロジウム0.025mol/Lを溶解させたエタノール溶液に5分間浸漬し、余分な溶液を取り除いた後、乾燥させ、大気雰囲気で600℃で焼き付けて金属化させた。触媒担持量は、Pt/Rh=1.0/0.2g/Lであった。次に、助触媒成分として、平均粒径が0.1μmのセリア・ジルコニア固溶体粒子を分散させたスラリー中に、触媒貴金属を担持させた直接担持セラミック担体を5分間浸漬した。担体を引き上げ、余剰なスラリーを取り除いた後、乾燥させ、大気雰囲気で600℃で焼き付けて、セリア・ジルコニア固溶体をコートし、セラミック触媒体とした。セリア・ジルコニア固溶体の担持量は、90g/Lであった。

## 【0049】

このセラミック触媒体のセル壁表面に形成されるセリア・ジルコニア固溶体からなる助触媒層の厚さと、気孔内表面に担持される助触媒成分の量、圧損、さらに、大気雰囲気で800℃、5時間の熱耐久試験を施した後のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の浄化性能を評価した。助触媒層の厚さは、EPMAを用いた分析による測定値であり、浄化性能は、評価条件を下記のようにして、この時のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の50%浄化温度(T<sub>50</sub>)を測定した。

セラミック担体：35cc (φ30×L50)

SV：41000/hr

ガス組成：A/F=14.55

結果を表1に示す。また、圧損は触媒体の前後の圧力を圧力計にて測定した。

セラミック触媒体：φ103×L135

エア流量：1500L/min

## 【0050】

【表1】

△	助触媒成分 (酸素吸収能成分)	平均粒径 (μm)	気孔内 助触媒量 (重量%)	セル壁表面の 厚さ(μm)	圧損	T50(°C)
実施例1	セリア・ジルコニア 固溶体	0.1	90	3	0.25	240
実施例2		0.5	75	10	0.28	242
実施例3		1.0	53	20	0.31	245
実施例4	セリア (CeO <sub>2</sub> )	0.1	89	3	0.25	245
実施例5		0.5	75	10	0.28	248
実施例6		1.0	52	20	0.32	250
実施例7	遷移金属固溶 セリア・ジルコニア 固溶体	0.1	88	3	0.25	242
実施例8		0.5	92	10	0.28	245
実施例9		1.0	55	20	0.31	247
実施例10	W 固溶 セリア・ジルコニア 固溶体	0.5	98	1	0.24	245
比較例	セリア・ジルコニア 固溶体	2.0	2	80	0.50	270
実施例11	セリア・ジルコニア 固溶体	—	98	1	0.24	245
実施例12		—	95	1.5	0.24	242
実施例13		—	93	1.8	0.25	245

## 【0051】

(比較例)

また、比較のため、平均粒径が 2.0 μm のセリア・ジルコニア固溶体粒子が分散したスラリーを使用した以外は、実施例1と同様の方法でセラミック触媒体を作製し、同様にして、助触媒層の厚さ、気孔内表面の助触媒成分の量、圧損、浄化性能を測定した。結果を表1に併記する。

## 【0052】

(実施例2~9)

平均粒径と、助触媒成分である酸素吸収能成分の種類を、表1示すように変更し、これら助触媒成分の粒子が分散したスラリーを使用した以外は、実施例1と同様の方法でセラミック触媒体を作製し、同様にして、助触媒層の厚さ、気孔内

表面の助触媒成分の量、圧損、浄化性能を測定した。結果を表1に併記する。

## 【0053】

## (実施例10)

酸素吸蔵能成分として、Wを固溶させたセリア・ジルコニア固溶体粒子を用い、平均粒径が0.5  $\mu$ mのW固溶セリア・ジルコニア固溶体粒子が分散したスラリーを使用し、担持量を20 g/Lとした以外は、実施例1と同様の方法でセラミック触媒体を作製し、同様にして、助触媒層の厚さ、気孔内表面の助触媒成分の量、圧損、浄化性能を測定した。結果を表1に併記する。

## 【0054】

## (実施例11)

実施例1と同様の方法でセラミック担体を作製し、貴金属触媒を担持した後、セリア・ジルコニア固溶体粒子が分散したスラリーを使用する代わりに、セリウムイオン、ジルコニウムイオンを含む水溶液を使用して、助触媒成分を担持させた。セリウムイオン、ジルコニウムイオンを含む水溶液をセラミック担体に含浸させ、乾燥・焼成した後、セル壁表面のセリア・ジルコニア固溶体をエアーブローで落として、セラミック触媒体とした。セリア・ジルコニア固溶体の担持量は40 g/Lであった。同様にして、助触媒層の厚さ、気孔内表面の助触媒成分の量、圧損、浄化性能を測定した結果を表1に併記する。

## 【0055】

## (実施例12)

実施例1と同様の方法でセラミック担体を作製し、貴金属触媒を担持した後、セリア・ジルコニア固溶体粒子が分散したスラリーを使用する代わりに、セリウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドを含む溶液を使用して、助触媒成分を担持させた。セリウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドを含む溶液をセラミック担体に含浸させ、水蒸気導入によりゲル化させた後、焼成してセラミック触媒体とした。セリア・ジルコニア固溶体の担持量は40 g/Lであった。同様にして、助触媒層の厚さ、気孔内表面の助触媒成分の量、圧損、浄化性能を測定した結果を表1に併記する。

## 【0056】

## (実施例13)

実施例1と同様の方法でセラミック担体を作製し、貴金属触媒を担持した後、セリア・ジルコニア固溶体粒子が分散したスラリーを使用する代わりに、硝酸セリウム、硝酸ジルコニウムを含む溶液を使用して、助触媒成分を担持させた。硝酸セリウム、硝酸ジルコニウムを含む溶液をセラミック担体に含浸させ、アンモニア導入により気孔内に共沈させ、乾燥・焼成してセラミック触媒体とした。セリア・ジルコニア固溶体の担持量は40g/Lであった。同様にして、助触媒層の厚さ、気孔内表面の助触媒成分の量、圧損、浄化性能を測定した結果を表1に併記する。

## 【0057】

その結果、表1に示すように、平均粒径が2.0μmと大きいセリア・ジルコニア固溶体粒子を使用した比較例1では、セル壁表面の助触媒層が80μmと厚く、気孔内の助触媒量が少ないために、圧損が大きく、50%浄化温度も250℃を越えている。これに対し、実施例1～13では、いずれもセル壁表面の助触媒層は20μm以下で、気孔内に十分な量の助触媒成分が存在するために、圧損が低減し、50%浄化温度は250℃以下となっている。また、平均粒径が小さいほど、セル壁表面の助触媒層が薄く、浄化性能も高くなっていることが分かる。

## 【0058】

以上のように、本発明では、直接担持セラミック担体の表面に触媒成分を、強い結合力で直接担持させたので、小さい触媒粒径で担体表面に高分散させることができ、また、従来のようにγ-アルミナの細孔内に入り込んで機能しなくなる触媒成分がなくなることから、少ない触媒担持量で効果的に触媒性能を発揮できる。しかも、主触媒成分および助触媒成分が気孔内にも担持され、近接しているので、より高い浄化性能が得られる。さらに担体のセル壁表面に助触媒成分が少ない構造とすることで、低熱膨張化のために薄肉とし、強度確保のためにセル間隔を短くした構造においても、低圧損にできる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

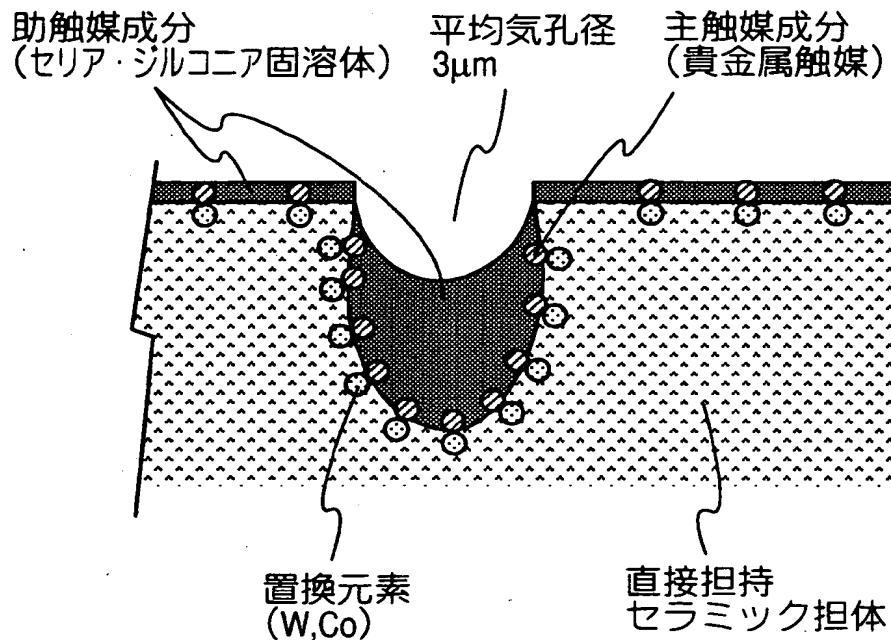
本発明の第1の実施の形態のセラミック触媒体の表面部構造を示す図で、主触媒成分と助触媒成分が気孔内表面に担持させていることを示す模式的な図である

【図2】

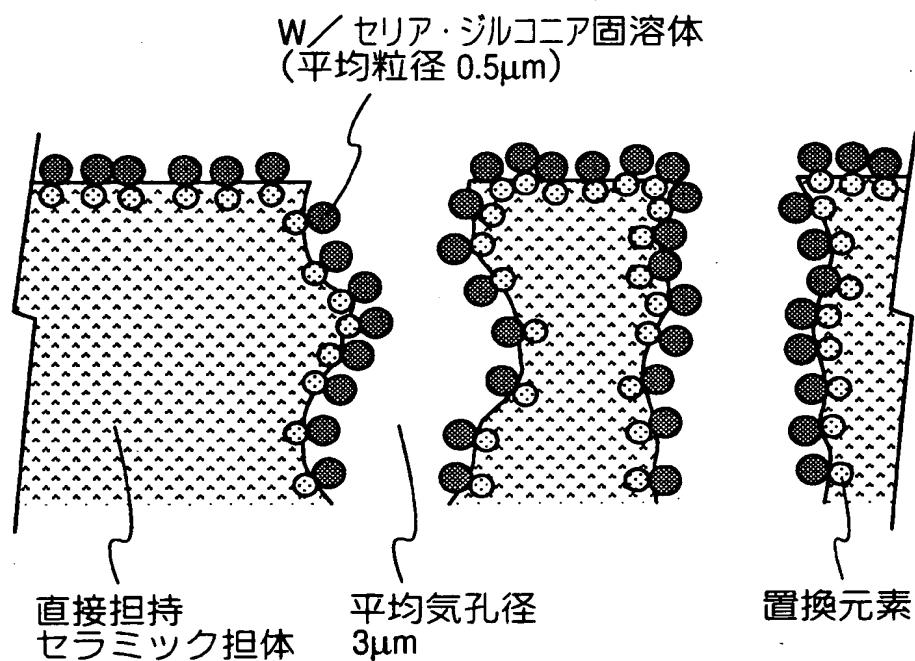
本発明の第2の実施の形態を示し、遷移金属元素を含む助触媒成分がセラミック担体表面に化学的に結合していることを示す模式的な図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒成分を直接担持可能なセラミック担体に主触媒成分および助触媒成分を担持させた構成において、低圧損、高浄化性能を実現する。

【解決手段】 ハニカム形状のセラミック担体の、気孔内表面を含む表面に、主触媒成分である触媒貴金属と助触媒成分である酸素吸蔵能成分を担持する。担持量の多い助触媒成分を気孔内に入れ込むことで、セル壁表面の助触媒成分の担持量を少なくして圧損上昇を抑制できる。また、主触媒成分と助触媒成分が近接するので、触媒性能が向上する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地  
氏名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出願人履歴情報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
氏 名 株式会社デンソー

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社